

Ionomers and ionically conductive compositions**Publication number:** CN1297457**Publication date:** 2001-05-30**Inventor:** CHOI S K (US); DOYLE C M (US); ROELOFS M G (US)**Applicant:** DU PONT (US)**Classification:****- International:** C08J5/22; C08F8/12; C08F8/44; C08L101/12; H01B1/06; H01B1/12; H01M2/16; H01M4/02; H01M10/40; H01M4/62; H01M8/10; C08J5/20; C08F8/00; C08L101/00; H01B1/06; H01B1/12; H01M2/16; H01M4/02; H01M10/36; H01M4/62; H01M8/10; (IPC1-7): C08F8/12; C08F8/44; C08J5/22**- European:** C08F8/44; C08L101/12; H01B1/12F; H01M2/16C3; H01M10/40B**Application number:** CN19998005082 19990415**Priority number(s):** US19980061132 19980416**Also published as:**

WO9952954 (A1)
EP1082358 (A1)
US6268430 (B1)
US6100324 (A1)
EP1082358 (A0)
CA2326845 (A1)
EP1082358 (B1)
DE69918107T (T)

[less <<](#)[Report a data error](#)

Abstract not available for CN1297457

Abstract of corresponding document: **WO9952954**

Disclosed are ionomers comprising functionalized polyolefins having fluoroalkyl sulfonate pendant groups and ionically conductive compositions formed therefrom by the addition of solvents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(25+4)

4/5

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/12

C08F 8/44 C08J 5/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805082.2

[43] 公开日 2001 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1297457A

[22] 申请日 1999.4.15 [21] 申请号 99805082.2

[30] 优先权

[32] 1998.4.16 [33] US [31] 09/061,132

[86] 国际申请 PCT/US99/08255 1999.4.15

[87] 国际公布 WO99/52954 英 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.16

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 S·K·蔡 C·M·多伊勒

M·G·雷洛夫斯 王林

杨震宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

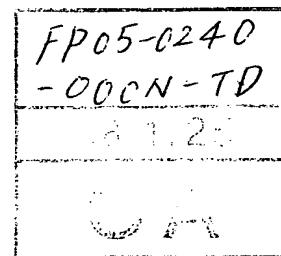
代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 离聚物和离子导电组合物

[57] 摘要

公开的是含有带氟烷基磺酸盐侧基的官能化聚烯烃的离聚物, 以及通过添加溶剂由此离聚物形成的离子导电组合物。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

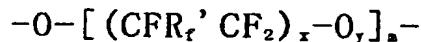
权 利 要 求 书

1. 一种含有骨架和侧基的离聚物，骨架基本上由亚甲基和次甲基结构单元组成，而侧基包括如下通式的离子根：



这里， M^+ 是一价金属阳离子； R_f 基团是独立地选自线性或支化的全氟亚烷基基团、含 O 或 Cl 的全氟亚烷基基团和全氟芳基基团；R 是烃基，而 $n=0$ 或 1 ； $a=0$ ~ 2 ； $X=O$ 、 N 或 C ；所述的离子根进一步限制在当 $X=O$ 时， $a=0$ ； $X=N$ 时， $a=1$ ； $X=C$ 时， $a=2$ 。

10 2. 权利要求 1 的离聚物，其中 $a=0$ ； $X=O$ ； R_f 由如下通式表示



这里 R_f' 是全氟烷基或氯， $x=0$ 、 1 、 2 或 3 ， $y=0$ 或 1 ，而 $m=0$ 、 1 、 2 或 3 ； R_n 用下式表示



15 这里 z 是 2 ~ 6 的整数。

3. 如权利要求 2 的离聚物，其中 M^+ 是碱金属阳离子， R_f' 是氯， $x=1$ 或 2 ， $y=0$ ， $m=1$ 或 2 ， $z=4$ ，而 R 是乙基、丙基或丁基。

4. 权利要求 3 的离聚物，其中 M^+ 是锂阳离子。

5. 权利要求 1 的离聚物，其中所述离子基团的含量是 1 ~ 20mol%。

6. 如权利要求 1 的离聚物，其中所述离子基团的含量是 2 ~ 10mol%。

7. 权利要求 1 的离聚物，其中在骨架中每 1000 个亚甲基基团上的短支链不超过 150 个。

25 8. 权利要求 1 的离聚物，其中在骨架中每 1000 个亚甲基基团上的短支链为 5 ~ 90 个。

9. 呈薄膜或片状形式的权利要求 1 的离聚物。

10. 权利要求 1 的离聚物，还包括与之混合的无机颗粒。

11. 权利要求 10 的离聚物，其中的无机颗粒是平均颗粒尺寸小于 $1.0 \mu m$ 的二氧化硅颗粒，在混合物中此二氧化硅的含量不超过总重量的 50%。

30 12. 含有权利要求 1 中的离聚物和在其中浸有液体的离子导电组

合物。

13. 权利要求 12 的离子导电组合物，其中的液体是水或甲醇。
14. 权利要求 12 的离子导电组合物，其中的液体是质子惰性的。
15. 权利要求 14 的离子导电组合物，其中的液体选自有机碳酸酯及其混合物。
5
16. 权利要求 13 的离子导电组合物，其中的液体是碳酸亚乙酯和至少一种选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的液体的混合物。
17. 权利要求 12 的离子导电组合物，其中的 M^+ 是锂阳离子，
10 $R = (CH_2)_4$, $R_f(CF_2)_x$, $X=0$, $a=0$, 所述离子基团的含量是 2~10mol%, 另外，它在骨架中的每 1000 个亚甲基结构单元还含有不超过 150 个短支链，而且液体选自有机碳酸酯及其混合物。
18. 呈选自薄膜、片状和凝胶状形式的权利要求 12 的离子导电组合物。
- 15 19. 呈选自薄膜、片状和凝胶状形式的权利要求 17 的离子导电组合物。
20. 权利要求 18 的离子导电组合物，它还含有一种微孔电绝缘聚合物薄膜或片，在它们的微孔中浸有凝胶。
21. 权利要求 19 的离子导电组合物，它还含有一种微孔电绝缘聚合物薄膜或片，在它们的微孔中浸有凝胶。
20
22. 一种制备离聚物的方法，该方法包括将包括骨架和侧基的聚烯烃与碱金属的碱溶液接触，该骨架基本由亚甲基和次甲基结构单元组成，而侧基包括如下式的离子根：

$XSO_2-CF_2CF_2-R_f-R_n-$

- 25 这里 X 是 F 或 Cl, R_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 O 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基, R 是烃基, 其中 $n=0$ 或 1.
23. 制备导电组合物的方法，该方法包括将权利要求 1 的离聚物与液体混合。
- 30 24. 包括至少一种电极活性材料、与之混合的权利要求 1 的离聚物和浸透其中的液体的电极。
25. 权利要求 24 的电极，其中的 M^+ 是锂阳离子， $R_n = (CH_2)_4$, $R_f(CF_2)_x$, $X=0$, $a=0$, 所述离子基团的含量是 2~10mol%, 它在骨架中

的每 1000 个亚甲基结构单元中还含有不超过 150 个短支链，而且液体选自有机碳酸酯及其混合物。

26. 权利要求 25 的电极，它还含有碳黑。

27. 权利要求 26 的电极，其中离聚物与电极活性材料的重量比 5 为 0.05~0.8，而碳黑与电极活性材料的重量比为 0.01~0.2。

28. 包括正电极、负电极、在正电极和负电极之间的隔离件和将该电池与外部负载或电源相连的装置的电化学电池，其中隔离件、正电极和负电极当中至少一件包括了权利要求 1 中的离聚物。

说 明 书

离聚物和离子导电组合物

发明领域

5 本发明涉及含有带氟化烷基磺酸盐侧基的官能化聚烯烃的离聚物和通过在其中加入溶剂而形成的离子导电组合物。本发明的离子导电组合物可用在电池、燃料电池、电解电池、离子交换膜、传感器、电化学电容器和改性电极中。

10 本发明的技术背景

由含有离子侧基的有机聚合物形成离子导电膜和凝胶，在本领域中是早就为人所熟知的。这样的聚合物称为离聚物。在广泛传播的商业应用中，特别广为人知的离聚物膜是 E. I. Du Pont 公司的 Nafion[®] 膜。如专利 US-3, 282, 875 所公开，Nafion[®] 是由四氟乙烯 (TFE) 和全氟 (3, 6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟) 共聚而得到的。如专利 US-4, 358, 545 所公开，TFE 和全氟 (3-氧杂-4-戊烯-磺酰氟) 的共聚物也是已知的。如在专利 US-3, 282, 875 中所公开的，如此形成的共聚物通过水解，通常通过暴露在适当的碱的水溶液中，而转化为离聚物的形式。在本领域中众所周知，锂、钠和钾都适于作为上述离聚物的阳离子。

在上述聚合物中，氟原子提供了许多好处。在靠近侧链中磺酰基的碳原子上的氟基团提供了电负性，使阳离子足够活泼，因此提供了高的离子导电率。用氢取代这些氟原子会导致离子迁移率明显降低，因此也就损失了导电率。

25 其它的氟原子则为聚合物提供与含氟聚合物相关的化学稳定性和热稳定性。在如众所周知的“氯碱”工艺的一些应用中，这已被证实是有相当价值的。然而，在不太需要较高化学稳定性和热稳定性的场合，高氟代的聚合物也有缺点。氟代的单体比其烯烃对应物要昂贵得多，需要高的加工温度，而且经常需要昂贵的耐腐蚀加工设备。再有，难以形成氟聚合物的溶液和分散液。此外，难以与氟聚合物形成 30 强的粘合键。比如，在用于电化学电池的材料中，具有较好的加工性能是要以牺牲一些化学和热稳定性为代价的。因此就有动机开发一种

离聚物，该离聚物具有非氟的聚合物骨架，且带有高度活泼的阳离子。

许多出版物公开过这类聚醚，即或者在聚醚中具有相邻的离子片段，或者它与离子盐相结合。电导率为等于或小于 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 。Le Nest 5 等人在《聚合物通讯》(Polymer Communication) 28, 303 (1987) 中公开过一种由磷酸盐或硫代磷酸盐物质相连的被水解为相关的锂离聚物的聚醚二醇低聚物。在与碳酸丙烯酯一起使用时，可以得到 $1 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 的电导率。相关技术的综述可以在 Fauteux 等人的《电化学》(Electrocjimica) Acta 40, 2185 (1995) 中找到。

10 Benrabah 等人在《电化学》(Electrocjimica) Acta 40, 2259 (1995) 中公开了用氧四氟磷酸锂和衍生物交联的聚醚。不加入对质子有惰性的溶剂。由于添加了锂盐，电导率达到小于 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 。

15 Armand 等人在美国专利 5,627,292 中公开了由乙烯基氟代乙氧基磺酰氟或具有氟代乙氧基磺酰氟基团的环醚与聚环氧乙烷、丙烯腈、吡啶和其它单体形成的共聚物。形成了磺酸锂离聚物。不加入对质子有惰性的溶剂，电导率小于 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 。

20 Narang 等人在美国专利 5,633,098 中公开了具有官能化聚烯烃骨架和含有四氟乙氧基磺酸锂侧基的丙烯酸酯共聚物。含有磺酸根的共聚单体的摩尔含量是 50~100%。该组合物被公开含有聚合物和由碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和二甲氧基乙烷组成的混合溶剂。此组合物的离子电导率为 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。

25 Brookhart 等人在 WO 9623010A2 中公开了由乙烯和 1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-9-癸烯基)氧]乙烷磺酰氟通过使用二亚胺-过渡金属配合物的催化反应形成的共聚物。这样形成的聚合物含有聚乙烯骨架和烷基支链，其中聚乙烯骨架具有随机分布的 1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟(最大多数是)辛基)氧]乙烷磺酰氟的侧基。

发明概述

30 本发明提供一种含有骨架和侧基的离聚物，该骨架基本上由亚甲基单元组成，而侧基包括如下通式的离子基团：



这里, M^+ 是一价金属阳离子; R_f 基团是独立地选自线性或支化的全氟亚烷基基团、含 0 或 Cl 的全氟亚烷基基团和全氟芳基基团; R 是烃基, 而 $n=0$ 或 1; $a=0 \sim 2$; X=O、N 或 C; 所述的离子基团进一步限制在当 X=O 时, $a=0$, X=N 时, $a=1$, X=C 时, $a=2$.

5 本发明还提供一种离子导电组合物, 它包括了上述的离聚物, 并在其中浸透的液体。

本发明还公开了一种制造离聚物的方法, 该方法包括将包括骨架和侧基的聚烯烃与碱金属的碱溶液接触, 该骨架基本由亚甲基和次甲基单元组成, 而侧基包括如下通式的离子基团:

10 $XSO_2-CH_2CF_2-R_f-R_n-$

这里 X 是 F 或 Cl, R_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 0 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基, R 是烃基, 其中 $n=0$ 或 1.

进一步公开的是制造导电组合物的方法, 该方法包括将上述离聚物与液体接触。

15 在本文中还包括的是一种电极, 它包括至少一种电极活性材料、与其混合的在本文中公开的离聚物和浸透它们的液体。

进一步公开的是电化学电池, 它包括正电极、负电极, 位于正电极和负电极之间的隔离件, 以及将此电池与外界负载或电源相连的装置, 其中在隔离件、阳极和阴极中至少一件含有上述的离聚物。

20

详细说明

在本发明的聚烯烃离聚物的一个优选实施方案中, 骨架基本由烯烃基团组成, 其 1 ~ 20mol% 具有如下通式的侧基

$M^+ - SO_3-CH_2CF_2-CH_2-O-[(CFR_1CF_2)_x-O_y]_n - (CH_2)_z - \quad (I)$

25 这里, M^+ 是碱金属阳离子, R_1 是全氟烷基或氟, $x=0, 1, 2$ 或 3 , $y=0$ 或 1 , $n=0, 1, 2$ 或 3 , 而 z 是 $2 \sim 6$ 的整数. 最优选 M^+ 是锂离子, R_1 是氟, $x=1$, $y=0$, $n=1$ 或 2 , $z=4$.

30 构成本发明聚烯烃离聚物骨架的烯烃基团基本是未被取代的, 只是在本发明优选实施方案中骨架烯烃基团中有 1 ~ 20mol% 具有如通式 (I) 的侧基. 在一个最优选的实施方案中, 骨架烯烃基团的 2 ~ 10mol% 带有如通式 (I) 的侧基.

正如在本领域中已知的, 聚烯烃的支化度和支化类型取决于在聚

合时使用的单体和实施聚合的方法。通过各种催化方法聚合的乙烯具有短的支链，其支链数为每 1000 个亚甲基中有<1 个到大约 150 个，这取决于使用的催化剂和反应条件。如此形成的短支链大多数是甲基或乙基。

5 当聚合用的烯烃单体高于乙烯时，支化数目明显增加，因为这时在每个单体单元中都有至少一个固有的侧链。

在实践中发现，支链对本发明导电组合物的离子电导率有明显的影响。为了得到最高的电导率，当从本文叙述的催化路线合成的聚合物生成本发明的离聚物时，优选每 1000 个亚甲基有 5~90 个甲基支链的支链数。10 当用下面叙述的接枝聚合物路线制备离聚物时，尚可得到更大的支化度。

本发明的优选离聚物习惯上按照本领域中已知的方法生成，即15 将非离子的磺酰卤化物母体与碱金属氢氧化物的溶液接触，从而使聚合物水解为碱金属盐。在实施本发明时发现，通过先将非离子母体用碱金属氢氧化物处理，然后用酸的水溶液进行离子交换，最容易生成本发明酸式离聚物。用本领域中已知的离子交换方法可以将其它的一价金属如铜或银交换为碱金属离子。

实施本发明的优选母体聚合物，可以通过一种或几种烯烃单体（优选是乙烯）和优选如下式的取代烯烃共聚单体进行共聚来制备。

20 $\text{FSO}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-[(\text{CFR}_1\text{CF}_2)_x-\text{O}_y]_n-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}_2$

这里， R_1 是全氟烷基或氟， $x=0, 1, 2$ 或 3 ， $y=0$ 或 1 ， $n=0, 1, 2$ 或 3 ， z 是 $2~6$ 的整数。更优选 R_1 是氟， $x=1$ ， $y=0$ ， $n=1$ 或 2 ，而 $z=4$ 。25 在本领域中这样的共聚是众所周知的，用已知催化的方法如 Brookhart 等人在 WO 9623010 A2 中叙述的方法以及如下所显示的方法很容易获得该共聚单体。

如 Brookhart 公开和如下文所举例的二亚胺-过渡金属配合物是本发明方法制备优选的非离子母体聚合物的优选催化剂。在此形成的聚合物中，骨架基本由烯烃基团组成，其中的 1~20% (mol)，优选 2~10% (mol) 含有侧基 1, 1, 2, 2-四氟-2-[1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟(大多数是)辛基)氧]乙烷磺酰氟，该聚合物每 1000 个亚甲基支链数少于 150 个，优选 5~90 个烷基支链，最经常是甲基和乙基。30 催化剂的结构对支链的数目有决定性的影响。其它的适合于实施本发明的

催化剂包括茂金属催化剂和齐格拉-纳塔催化剂。最优秀的催化剂是在下面表 2 中结构 B 和 D 与 PMAO 一起混合使用的镍二亚胺催化剂。这类催化剂使良好的共聚单体配合速度、在优选范围的支链含量和高的聚合物产率达到所预期的结合。

5 在使用优选的二亚胺镍催化剂的情况下，在实施本发明时发现，使用较松散的催化剂会导致较高的聚合物支化度。松散的催化剂越少，与含磺酰基的取代烯烃共聚单体相关的配合越高。

10 本发明的优选共聚单体在茂金属催化的共聚中得到的支化度（参见例如 Yang 等人的 J. Am. Chem. Soc. 116, pp10015ff, 1994）一般较低，伴随着电导率也较低。然而，使用第三共聚单体，优选链中含有三个或更多碳原子的烯烃，与茂金属或齐格拉-纳塔催化剂混合就能够增大所得到的聚合物的支化度，同时该聚合物也就有较高的离子电导率。

15 为了形成本发明的离聚物，其它手段也是适当的。这包括将通式如下的基团接枝到基本未被取代的聚烯烃上、优选是聚乙烯，形成本发明的离聚物。

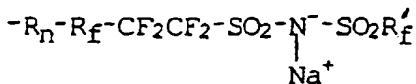


20 这里， R_1 是全氟烷基或氯， $x=0, 1, 2$ 或 3 ， $y=0$ 或 1 ， $n=0, 1, 2$ 或 3 ， z 是 $2 \sim 6$ 的整数。优选 R_1 是氯， $x=1$ ， $y=0$ ， $n=1$ ，而 $z=2$ 。在本领域中，许多在聚烯烃上接枝的方法是已知的。发现的一个适当的方法在下面举例说明。

25 在另一个实施方案中，按照 Desmartheau 在《氟化学杂志》(J. Fluorine Chem.) 52, pp. 7ff, 1991 中叙述的方法，将骨架基本由聚烯烃基团组成，并含有 $1 \sim 20\text{mol\%}$ 通式如下的侧基聚合物与 $\text{R}'_f-\text{SO}_2-\text{N}(\text{Na})\text{SiMe}_3$ 反应



其中 X 是 F 或 Cl ， R_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 O 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基，而 R 是烃基，其中 $n=0$ 或 1 。得到的聚合物具有基本未被取代的烯烃基团骨架，其中含有 $1 \sim 20\text{mol\%}$ 具有如下式的侧基。可以用本领域中已知的简单阳离子交换母体用比如锂离子取代钠离子



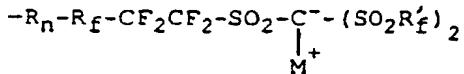
其中 R_f 和 R'_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 0 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基，但无须都相同，R 是烃基，其中 $n=0$ 或 1.

在另一个实施方案中，将骨架基本由烯烃基团组成，其中含 1~20mol% 通式如下的侧基聚合物与用 Seppelt 在《无机化学》(Inorg. Chem.) 27, pp. 2135ff, 1998 中的方法制备的 $(\text{R}'_f-\text{SO}_2)_2-\text{C}(\text{MgBr})_2$ 反应，在 THF 溶液中混合并在室温下搅拌过夜，然后除去溶剂并用盐酸水溶液处理几小时。然后过滤溶液，用水洗涤，再用碱金属的碱溶液处理。



其中 X 是 F 或 Cl， R_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 0 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基，而 R 是烃基，其中 $n=0$ 或 1.

所得到的聚合物具有基本未被取代的烯烃基团骨架，其中含 1~20mol% 通式如下式的侧基。



其中 M^+ 是碱金属， R_f 和 R'_f 是线性或支化的全氟亚烷基、含 0 或 Cl 的全氟亚烷基或全氟芳基，但无须都相同，R 是烃基，其中 $n=0$ 或 1.

在实施本发明时发现，共聚单体共聚程度对本发明导电组合物的电导率有深奥地呈非线性影响关系。对于共聚单体浓度低于大约 2% (mol) 时，电导率为 0~大约 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ ，几乎不受支化度或使用液体的影响。具有导电率为 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 或更小的导电组合物来说，其用途是比较有限的。

在加入大约 2~3mol% 的共聚单体时，离子电导率就明显地增大，对支化和用来形成导电组合物的液体的选择表现出很强的依存性。在大约加入 3~10mol% 的范围内共聚单体的，达到 $10^{-5}\text{~}10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 的电导率，而观察到对共聚单体的浓度有适中的依存性。当共聚单体的浓

度为 10mol% 时，比大约 6~7% (mol) 的浓度只获得不大的额外收效。本发明人相信，此“减弱回馈”效应的一个原因是，为了在聚合物中能够引入更高浓度共聚单体而所需要的催化剂，所产生的聚合物变化较少，使得两个效应有点自我抵消。不过，在本发明的导电组合物中，
5 当使用碳酸丙烯酯作为液体，而且聚合物中共聚单体的浓度小于 10mol% 时，观察到比 10^{-5} S/cm 大得多的电导率，这和本领域所公开的完全不同。

在本发明的一个优选实施方案中，在离聚物中离子官能团的含量优选为 1~10mol%，最优选为 3~7mol%。

10 虽然对由本发明的离聚物制备的制品的形状和尺寸没有限制，薄膜和膜片都是特别有用的。本发明的离聚物并不是全热塑性的，不能象衍生它们的非离子母体那么容易加工。比如，发现通过本领域中广为人知而且将要在下面叙述的方法制备该母体聚合物的膜片是很方便的。特别方便的是用螺杆挤出机和平模来挤出薄膜。另外，可以熔融压制薄膜。此外可以通过在基底上浇注和凝固，从母体聚合物的溶液或分散液浇注出薄膜。没有哪个特定的方法比其它方法更为优选，特定的方法将按照特定实践者的需要来选择。
15

本发明的离聚物在干燥时，显示出的室温离子电导率大约是 10^{-7} ~ 10^{-6} S/cm。然而，在实施本发明时发现，当本发明的离聚物浸透液体时，许多液体会成数量级地增加电导率。因而发现，为了实现本发明最有用的实施方案，在本发明的离聚物中浸透液体形成的导电组合物是所希望的。
20

25 将根据用途来决定所用的液体。一般说来，在实施本发明时发现，含液体离聚物的电导率随着吸收的重量% 增加、液体介电常数增加、液体的路易斯碱性增加而增加，同时发现电导率随着使用液体粘度增加和分子尺寸的增加而降低。因此在给定的膜片中，强碱性、低粘度、小分子尺寸但低介电常数的溶剂比大分子尺寸、高粘度、低碱性而很高介电常数的溶剂能提供更好的电导率。当然，也会有其它的考虑。比如，不希望离聚物在此液体中有太大的溶解度；或者，在所预期的应用中，液体可以是电化学不稳定的。
30

一个特别优选的实施方案包括与质子惰性溶剂一起使用的锂离聚物、该溶剂优选是在锂电池中使用的有机碳酸酯类。

优选的本发明电极包括一种或几种呈颗粒状活性电极材料的混合物、本发明的离聚物、至少一种电子导电添加剂和至少一种碳酸酯。有用的活性阴极材料实施例包括但不限于碳（石墨、焦碳、新生碳、多并苯等）和添加锂的碳、金属锂氮化物如 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、氧化锡、碱性玻璃、金属锂和锂合金，如锂与铝、锡、镁、硅、锰、铁和锌的合金。使用碳的添加锂阴极是优选的。可以使用的阳极活性材料包括，但不限于过渡金属氧化物和硫化物、含锂的过渡金属氧化物和硫化物以及有机硫化物。这样的例子是氧化钴、氧化锰、氧化钼、氧化钒、硫化钛、硫化钼和硫化铌、含锂的氧化物，如尖晶石锂锰氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、掺铬的尖晶石锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ，这里 x 是 $0 < x < 1$ ，优选的范围是 $0.5 < x < 0.95$ 、 LiCoVO_4 和它们的混合物。优选 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ 。特别优选的电子导电添加剂是碳黑，优选 MMM. S. A. 碳公司，布鲁塞尔，比利时出品的 Super P 碳黑，浓度是在 1~10% 的范围。优选在最终电极中锂离聚物的体积百分数为 4~40%。

习惯上可以通过将所有聚合物组分溶解于普通溶剂以及和碳黑颗粒及电极活性颗粒一起混合来制备本发明的电极。对于阳极，优选的电极活性材料是 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $0 < x < 1$ ，而对于阴极，优选的电极活性材料是石墨化的新生碳（mesocarbon）微珠。比如优选的本发明锂电池电极可以通过将本发明的离聚物溶解于丙酮和二甲基甲酰胺的混合物，然后加入电极活性材料的颗粒和碳黑，再在基底上沉积一层薄膜并干燥来制造。由此得到的优选电极将包括电极活性材料、导电碳黑和本发明的离聚物，在此离聚物与电极活性材料的重量比优选为 0.05~0.8，而碳黑与电极活性材料的重量比优选为 0.01~0.2。离聚物与电极活性材料的重量比最优选范围为 0.1~0.25，而碳黑与电极活性材料的重量比最优选为 0.02~0.1。然后可以用本领域中已知的技术将溶液浇注到适当的载体如玻璃板或集电器金属箔上成为电极，并形成薄膜。如在下面将要叙述的，用层压成型的方法，可以将如此制造的电极随后被加入到多层电化学电池结构中。

可以希望在本发明的分离器组合物中加入诸如为了改善各组分粘结或提供由其制造的制品结构完整性等目的所常采用的助剂。一种特别优选的添加材料是 SiO_2 ，如在上面所叙述，可以简单地加入并将

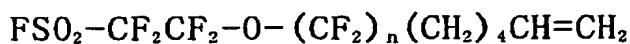
其颗粒分散到形成分离器的相同溶液中。优选平均颗粒度小于 $1.0 \mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒，在混合物中二氧化硅的含量不多于总重量的 50%。

在另一个方法中，可以先将电极活性材料和任选的碳黑和其它助剂的分散液浇注在一个表面上，然后将本发明的离聚物加入到有机碳酸酯溶液中。

在下面的特定实施方案中进一步说明本发明。

实施例

下面将叙述的母体非离子聚合物 I ~ XIV 是通过乙烯和如下式的共聚单体共聚而得到的



这里， $n=2$ 或 4。使用的溶剂是甲苯，只是在合成聚合物 XI 时使用的是二氯甲烷。

参见表 1，在置于氮气吹扫的干燥箱中的 Schlenk 烧瓶中将所指定量的指定催化剂、共聚单体和溶剂混合来合成聚合物 I ~ X 和聚合物 XIV。在表 2 中提供了指定的催化剂结构。然后将混合物从干燥箱中取出，放在 1atm 的乙烯氛围中。用乙烯吹扫此混合物 15min，同时浸入冰水浴中冷却。然后加入 2.2mL 的 7.1% 聚甲基铝氧烷 (PMAO) 甲苯（对于聚合物 VII 和 XIV 是 4.4mL）溶液中来引发反应，将混合物在指定的时间内搅拌。在指定时间终了时，在反应混合物中缓慢加入 5mL 甲醇，然后将混合物倾倒在 150mL 甲醇中，再加入 1.5mL 浓盐酸水溶液。得到的混合物搅拌大约 30min。过滤得到的白色固体聚合物，每次用 20mL 的甲醇洗涤，共洗涤 6 次，并在真空中干燥。

在 Schlenk 烧瓶中将指定量的指定催化剂、共聚单体和二氯甲烷溶剂混合来合成聚合物 XI。将混合物放在室温和 1atm 乙烯氛围中来引发反应。不加入 PMAO，在搅拌下反应进行 4, 260min；得到的聚合物是油状液体。过滤反应物。在搅拌下向滤液中加入 350mL 甲醇。分离油性沉淀并再次溶解于 100mL 二氯甲烷中，然后加入 305mL 甲醇。分离出浅黄色油状产物并在真空中干燥。如此制得的材料具有-66°C 的玻璃化温度，没有熔点。

在置于干燥箱中的 Schlenk 烧瓶中混合指定量的指定催化剂、共聚单体和溶剂来制备聚合物 XII 和 XIII。将混合物放在 1atm 的乙烯

00.10.16

氛围中并用乙烯吹扫 15min. 加入 10mL 的 7.1%PMAO 甲苯溶液来引发反应，在指定温度下持续搅拌到指定时间. 在反应混合物中缓慢加入 350mL 甲醇，然后加入 5mL 浓盐酸. 过滤白色固体聚合物，用甲醇洗涤并在真空下干燥。

5 用聚乙烯标准通过凝胶渗透色谱测定分子量. 用 Du Pont 912 型差热扫描热量计，从冷却到-100℃，然后以 10℃/min 的速度加热到 150℃ 来测定熔点. 在下面叙述的实施例中，按照罗马数字 I ~ XVII 来标识聚合物. 在表 1 中，用相当于在表 2 中所列催化剂的字母标识来标识使用的催化剂. 用质子和 ¹³C 核磁共振测定聚合物中共聚单体 10 的%含量.

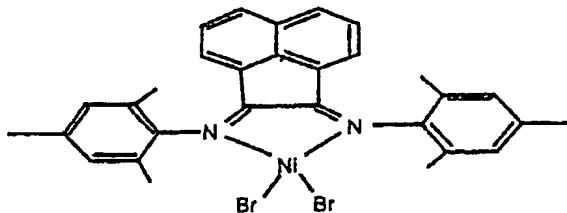
表 1: 聚合物 I~XIV 的合成

聚合物	催化剂	反应条件						产物		
		n=	数量 (mmol)	溶剂量 (ml)	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	每 1000 个 CH_2 的 Me 数 mol)	共聚单体 (%)	M_w/M_n $\times 10^{-3}$	熔点 (℃)
I	A	0.017	2	10ml	30	0	28	52	1.6	289/117
II	B	0.017	2	10ml	30	0	18	49	4.4	186/72
III	C	0.017	2	10ml	30	0	30	5	3.4	122/42
IV	D	0.017	2	10ml	30	0	30	11	3.7	251/49
V	E	0.017	2	10ml	30	0	30	6	6.9	67/25
VI	F	0.0141	2	10ml	30	0	30	4	5.3	26/9
VII	D	0.034	2	10ml	70	0	30	20	2.6	173/35.9
VIII	D	0.017	2	20ml	20	0	105	8	10.8	246/44
IX	B	0.017	4	9.8g	30	0	40	77	3.9	330/141
X	B	0.017	4	3.26g	35	0	45	98	3.5	156/90
XI	G	0.1	2	10.13g	50	23	4260	105	3.4	203/124
XII	H	0.0077	2	5g	35	23	30	3	5.7	31.6/11.2
XIII	H	0.0077	2	5g	35	0	30	2	3.4	117/52
XIV	B	0.035	4	19.6g	60	0	28	81	4.6	162/67
										101

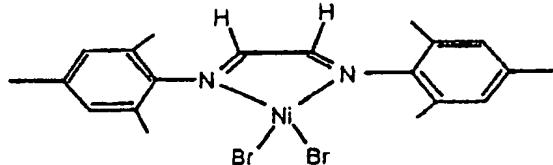
表 2: 在合成聚合物 I - XIV 时使用的催化剂

催化剂标识	催化剂
A	
B	
C	
D	

E



F

G $\text{Pd}(\text{CH}_2)_3\text{C(O)OCH}_3$ ($\{2,6-\text{[CH}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{DAB}(\text{CH}_3)_2$) SbF_6 H 二氯 *rac*-亚乙基二(茚基)合锆(IV)

5

在下面叙述的母体非离子聚合物 XV 和 XVI 是通过如下式的共聚单体和丙烯共聚而得到的



使用的溶剂是甲苯。

10 将放在干燥箱里的 Schlenk 烧瓶中的 2.3mg (0.0055mmol) 催化剂二氯 *rac*-亚乙基二(茚基)合锆(IV)、2.72g (7.11mmol) 的 $\text{FSO}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_2\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{CH=CH}_2$ 和 25mL 甲苯混合来合成聚合物 XV. 将其在水冰浴中放置在 3psig 的丙烯氛围中，并用丙烯吹扫 10min. 在混合物中加入 PMAO (7.2mL 的 7.1wt% 甲苯溶液). 在 0°C 下的 3psig 15 的丙烯氛围中搅拌 1hr 以后，向反应混合物中缓慢加入甲醇 (150mL)，再加入 5mL 浓盐酸. 过滤白色的固体聚合物，用甲醇洗涤并在真空下干燥. 得到 1.35g 共聚物. 基于 ^{13}C 核磁共振标定聚合物是全同立构的. ^1H 核磁共振 (TCE-d2) 指征出加入了 2.9mol% 共聚单体进入该共聚物中. 差热扫描热量计测定的共聚物熔点是 133°C. 凝胶渗透色谱 20 (TCB, 135°C, 聚乙烯标准) : $M_w=23,200$; $M_n=11,000$; $M_w/M_n=2.1$.

将放在干燥箱里的 Schlenk 烧瓶中的 2.3mg (0.0055mmol) 催化剂二氯 *rac*-亚乙基二(茚基)合锆(IV)、5.5g (0.0144mol) 的 $\text{FSO}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_2\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{CH=CH}_2$ 和 25mL 甲苯混合来合成聚合物 XVI. 将其在水冰浴中放置在 3psig 的丙烯氛围中，并用丙烯吹扫 10min. 在

混合物中加入 PMAO (4.0mL 的 12.9wt% 甲苯溶液). 在 0°C 下的 3psig 的丙烯氛围中搅拌 2hr 以后, 向反应混合物中缓慢加入甲醇 (5mL). 然后将混合物倾倒在 150mL 甲醇中, 再加入 5mL 浓盐酸. 在室温下搅拌 20min 以后, 过滤白色的固体聚合物, 用甲醇洗涤并在真空下干燥. 5 得到 4.6g 共聚物. 基于 ^{13}C 核磁共振测定表明聚合物是全同立构的. ^1H 核磁共振 (TCE-d2) 指出加入了 3.8mol% 的共聚单体共聚到该共聚物中. 差热扫描热量计测定的共聚物熔点是 124°C. 凝胶渗透色谱 (TCB, 135°C, 聚乙烯标准): $M_w=39,200$; $M_n=20,900$; $M_w/M_n=1.9$.

10 通过在高密度聚乙烯上接枝 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 得到在下面叙述的母体非离子聚合物 XVII.

15 通过在氮气下, 将 125°C 的 13.03g 高密度聚乙烯 (Aldrich, $M_w=125,000$) 溶解在 100mL 间二氯化苯中, 形成的溶液与 10.15g $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 混合, 然后缓慢加入过氧化叔丁基 (1.23g 过氧化叔丁基在 20mL 间二氯化苯中) 的二氯化苯溶液中. 在 7hr 内完成添加. 然后将此溶液搅拌过夜. 将溶液倒入 500mL 甲醇中, 在实验室掺混机中掺混, 然后是过滤, 进行甲醇溶解、掺混和过滤的步骤总共重复 4 次. 然后用甲醇洗涤固体聚合物 3 次并在真空中干燥. 得到 21.3g 白色聚合物. 基于 ^1H 核磁共振测定表明, 共聚单体加入的摩尔百分数为 5.4%, 基于核磁共振测定表明变化度为 7 个甲基/1000 个 20 CH_2 . 凝胶渗透色谱 (TCB, 135°C, 聚乙烯标准): $M_w=65,700$; $M_n=4,820$; $P/D=15.3$. 基于差热扫描热量计的共聚物熔点为 118°C.

本发明中由本发明的聚合物制造的薄膜标识为 F1 ~ F16、F19、F21 ~ F23.

25 发现聚合物 VI 特别脆而难以进一步加工, 这可能是因为分子量低, 不能加工成独立式的薄膜. 在室温下聚合物 XI 是油状的, 不能加工成独立式的薄膜.

在上面标识为聚合物 I ~ V 和聚合物 VII ~ X, 以及 XII ~ XVII 的所有除聚合物 VI 之外其它聚合物都可制成薄膜. 将大约 0.25 ~ 5.0g 的干聚合物放在从 DuPont 公司, Wilmington, DE 购得的两片 Kapton® 30 聚酰亚胺薄膜之间, 并插入装有 Omron 电子公司 (Schaumburg, IL) 的 E5CS 温度控制器的型号为 P218C (Pasadena 液压工业公司, Industry 市, CA) 的液压机的两块平板之间, 就得到尺寸为 3.75cm x

3.75cm~7.5cm x 7.5cm 的在表 3 中标为“MP”的熔融模压薄膜。预热聚合物 2min, 然后压制 2min, 然后再在压力下冷却。得到薄膜的厚度大约在 63~127 μm 之间。在表 3 中提供了使用的特定温度和压力。

5 将 0.25~5.0g 聚合物溶解于指定的溶剂, 加热溶剂直至聚合物溶解, 然后浇注到有 2.5cm x 2.5cm 凹槽的玻璃浇注皿上, 得到在表 3 中标为“soln”的溶液浇注薄膜。在室温下蒸发溶剂剩下厚度大约为 25~127 μm 的聚合物薄膜。

10

表 3-制造聚合物薄膜

聚合物	薄膜试样#	成膜条件
X	F1	MP100°
	F2	MP100°
IX	F3	MP103°C / 625psi / 2min
	F4	MP103°C / 625psi / 2min
VIII	F5	SOLN 二氯化苯
III	F6	SOLN 氯苯
	F7	SOLN 氯苯
I	F8	MP
IV	F9	MP
II	F10	MP240°C / 2500lbs/in ²
	F11	MP240°C / 2500lbs/in ²
V	F12	MP240°C / 2500lbs/in ²
VII	F13	MP240°C / 2500lbs/in ²
	F14	MP240°C / 2500lbs/in ²
XII	F15	MP140°C / 2500psi
XIII	F16	MP140°C / 2500lbs/in ² / 2min
XIV	F19	MP
XV	F21	MP
XVI	F22	MP160°C / 2500psi / 2min
XVII	F23	MP250°C / 3000psi / 2min

实施例 1~22

在表 3 中叙述的每个薄膜试样 F1~F16、F19、F21~F23 再加上
5 两份油状聚合物 XI，用水和甲醇比例为 1:1 的 LiOH 饱和溶液处理使
聚合物 XI 进行水解，然后在室温下用 1:1 甲醇水溶液漂洗，然后再
在新鲜的 1:1 水甲醇混合物中加热。然后将试样干燥，除非另有规定，
干燥在大约 220 毫的压力下，在 VWR 科学公司，West Chester, PA
10 购买的型号 1430 真空烘箱中进行。表 4 提供了薄膜浸润在 LiOH 溶液
中的时间和温度、室温漂洗的时间、温热漂洗的温度和时间，以及水
解膜干燥的温度和时间。

表 4. 聚合物的水解/锂化

锂离聚物 试样	薄膜 试样号	聚合物#	用 LiOH 处理		漂洗处理		干燥 (℃/天)
			室温 (hr)	加热	室温 (hr)	加热	
S1	F1	X	50℃下4hr, 室温12hr	无	60℃下6hr	50/10	
S2	F2	X	50℃下6hr	12	50℃下4hr	50/5	
S3	F3	IX	60℃下6hr	12 (只用水)	60℃下6hr	50/3	
S4	F4	IX	65℃下6hr	12	65℃下4hr	50/5	
S5	F5	VIII	60℃下6hr	48	60℃下4hr	50/8	
S6	F6	III	65℃下6hr	48	60℃下4hr	50/7	
S7	F7	III	60℃下2hr	48	60℃下4hr	50/7	
S8	F8	I	45℃下8hr, 室温12hr	24	45℃下4hr	室温/6	
S9	F9	IV	65℃下6hr	12	65℃下4hr	室温/3, 50/3	
S10	F10	II	60℃下6hr	12	60℃下4hr	50/8	
S11	F11	II	60℃下6hr	48	60℃下4hr	55/10	
S12	F12	V	60℃下6hr	12	60℃下2hr, 水中60℃下2hr	室温/6 50/5	
S13	F13	VII	70℃下6hr	12	60℃下4hr	50/12	
S14	F14	VII	70℃下6hr	72	70℃下4hr	55/10	
S15	F15	XII	65℃下6hr	12	65℃下4hr	50/8	
S16	F16	XIII	65℃下6hr	12	65℃下4hr	50/6	
S17	F17	XI	80℃下6hr, 室温12hr	*	*	无	
S18	F18	XI	80℃下6.5hr, 室温12hr	**		70/2	
			80℃下2hr	80℃下4.5hr			

00-10-16

表4 (续)

锂离聚物 试样	薄膜 试样号	聚合物#	用 LiOH 处理	漂洗处理	干燥 (℃/天)
S19	F19	XIV	70℃下 6hr	48	70℃下 4hr
S21	F21	XV	70℃下 6hr, 室温 12hr	无	70℃下 4hr
S22	F22	XVI	80℃下 6hr	12	80℃下 4hr
S23	F23	XVII	2.0g LiOH 在 2/15/100 的水/DMSO/甲醇 60℃下 8hr, 然后室温 14hr		65/12
					50/1

*在具有 MWCO=3500 的渗析管中对水渗析 7 天

*在具有 MWCO=3500 的渗析管中对水渗析 12 天

实施例 23

将 4.43g 聚合物 XIV 试样进行水解，其中该试样是以由实施例 XIV 中所述呈刚聚合好的聚合物碎屑状存在，先将其浸入到过量的已预热到 70°C 的 LiOH 的水/甲醇饱和溶液中 2hr，其中该饱和溶液中水/甲醇为 1:1，然后加热到 75°C 再保持 2hr，然后冷却到室温并保持 12hr，再次加热到 75°C 并保持 4hr。然后在室温下将得到的水解聚合物用 1:1 的水/甲醇混合物漂洗 12hr，再在 80°C 下用新鲜的 1:1 水/甲醇混合物漂洗 4hr，再在室温下以 1:1 水/甲醇混合物漂洗 12hr。

然后将水解的聚合物溶解于四氢呋喃中，并经浇注在玻璃板上，10 蒸发四氢呋喃及将膜从板上揭下而浇注成薄膜。在下面将如此得到的水解薄膜标识为试样 S20。

实施例 24

将 0.2817g 如上面所述制备的含锂聚合物试样 S19 放入 10mL 四15 氢呋喃中，缓慢地温热直至溶解。加入 0.056g Cabot Cab-o-sil® TS 530 并搅拌直至分散开。将此分散液浇注到直径 50mm 的 Teflon® PFA 圆 Petri 氏培养皿上，让溶剂蒸发形成水解薄膜，在下面标识为试样 S24。

实施例 25 ~ 181

将实施例 1 ~ 24、S1 ~ S24 的干燥水解膜转移到一个密封同时仍然温热的容器中，并转送到具有干燥氮气正压力的手套箱中，其中从密封容器中取出膜片让其达到室温。然后仍然在手套箱内将膜片切成尺寸无 1.0cm x 1.5cm 的几段。然后一般将刚刚制备好的试样在真空25 下在 100°C 加热 24 ~ 48hr。

然后在室温下将冷却的 1.0cm x 1.5cm 的膜片试样浸入装有过量的一种或几种液体的密封玻璃瓶中 24hr。使用的液体都是商品，刚买来就使用。在浸渍以后，从液体浴中取出膜片试样，用纸巾擦干除去过量的液体并进行测试。

30 使用 Y. Sone 等人在《电化学学会志》(J. Electrochem. Soc.) 143, 1254 (1996) 中题为《用四电极交流阻抗法测量的 Nafion® 117 的质子电导率》的文章中叙述的所谓四点探针技术测量离子电导率。

所叙述的方法用于电解质水溶液膜. 此方法被改进, 为的是在这里得到非水溶剂报告的测量结果, 改进之处是将所述的设备放在用干燥氮气吹扫的密封手套箱内, 为的是尽可能少暴露在水分中. 在已经公布的方法中, 此方法还可以通过用点探针代替平行线形探针通过整个测试试样的宽度来实现改进.

将 $1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的试样擦干, 在电导池中固定. 在 $10\text{Hz} - 100,000\text{Hz}$ 的范围内测定电池的阻抗, 在较高频率范围(一般为 $500 - 5000\text{Hz}$) 的 0 相角值规定为试样体积电阻, 单位是 Ω . 然后用电池常数和被液体浸润薄膜的厚度, 将原电阻值转化为单位是 S/cm 的电导率.

使用下面的缩写词:

DEC	碳酸二乙酯
DEE	二乙氧基乙烷
DMC	碳酸二甲酯
DME	1, 2-二甲氧基乙烷
DMF	N, N-二甲基甲酰胺
DMSO	二甲基亚砜
EC	碳酸亚乙酯 (1, 3-二氧戊环-2-酮)
GBL	γ -丁内酯
MA	醋酸甲酯
MeOH	甲醇
MG	甘醇酸甲酯
NMF	N-甲基甲酰胺
NMP	N-甲基吡咯烷酮
PC	碳酸亚丙酯
PEG	聚乙二醇
THF	四氢呋喃

实施例 25 ~ 138

在如此进行的电导率测试中, 其中本发明的水解膜, 即 S1 ~ S24 与指定的液体结合, 形成本发明的导电组合物, 如同已经叙述过的, 发现在表 5 中显示的组合物具有大于 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 的室温离子电导率.

表 5

实施例 25~138: 通过混合液体和薄膜形成的离子导电组合物，
它们具有大于 10^{-5}S/cm 的电导率

5

水解的薄膜试样	浸透的液体
S2	PC/DME; EC/DME
S4	PC/DME; EC/DME; PC; DMSO; DMF
S9	PC; PC/DMC; PC/DME; EC/PC; EC/DMC; EC/DME
S10	PC; EC/DME; DMSO; DMC; THF; PC/DME; PC/DMSO; PC/DMC
S11	PC/DEC; EC/DMC; EC/PC; NMF; DME; PC; DME; EC/PC/DMC
S12	PC; DME; GBL; DEE; PC/DME; GBL/DMSO; PC/DEE
S13	PC; EC/DME; DMSO; DMF; GBL; PC/DMSO; PC/GBL
S14	PC/DEC; EC/DMC; EC/PC; NMF; DME; PC; DME; EC/PC/DMC
*S15	PC; DME; GBL; DMF; DMSO; EC/DME; PC/EC; PC/DME; PC/GBL; PC/DMF; PC/DMSO; EC/PC/DME
S16	PC; DME; DMSO; DMF; DEC; GBL; NMP; MG; PC/DME; PEG/DME; PC/DMSO; PC/DMF; PC/GBL; THF/GBL; NMP/DMF; MA/GBL; MG/DMSO; EC/DMC; EC/DME
S19	DMSO; DMF; GBL
S20	PC; EC/DMC; EC/PC/DMC
S21	DMSO; DMF; GBL
S22	DME; EC/DMC; DMSO; GBL; DMF
S23	PC; DMSO; PC/DME
S24	EC/DMC; GBL; DMSO; EC/PC/DMC; EC/DMC/GBL; EC/DMC/DMSO

观察到，在上述的各实施例中使用的试样 S15，在浸渍到在表 5 所列的许多溶剂中时，仍在特别高的程度上保留其物理完整性。

10

实施例 139~140

按照上述的方法将各种水解的薄膜试样 S2、S4、S5、S6 和 S7 浸入到 PC 中，只是浸渍时间是 2hr 或 54hr 不同，如表 6 所指出。

00.10.16

表 6

在室温下在 PC 中水解薄膜的离子电导率

	6hr	54hr
S2	3.91×10^{-5}	9.80×10^{-5}
S5	2.06×10^{-4}	1.89×10^{-4}
S5	糊状物	3.4×10^{-4}
S6	2.34×10^{-4}	2.82×10^{-4}
S7	1.61×10^{-4}	2.2×10^{-4}
S4	2.12×10^{-4}	2.86×10^{-4}

实施例 141~150

5 将聚合物 XI 水解形成的油状聚合物与表 7 中所列的溶剂混合，在指定温度下形成凝胶。用 Orien 浸入式电导率探头进行电导率测定。结果列在表 7 中。

表 7

聚合物 XI 凝胶溶液的离子电导率

混合溶剂	浓度 (M)	温度 (℃)	离子电导率 (S/cm)
PC	0.00375	55	2.42×10^{-5}
PC/DME	0.00375	55	6.12×10^{-5}
PC/DME	0.0375	55	2.93×10^{-4}
PC/DME/DMF	0.00341	55	3.60×10^{-5}
PC/DME/DMF	0.01875	55	2.37×10^{-4}
DMF	0.025	29	4.48×10^{-4}
DMF	0.025	35	4.60×10^{-4}
DMF	0.025	40	4.90×10^{-4}
DMF	0.025	55	5.70×10^{-4}
DMF	0.025	75	6.40×10^{-4}

10

实施例 150~173

对于呈如上所述制备的含锂形式且呈酸性的表 8 所列水解薄膜试

样，评估其在水性介质中的电导率。通过将膜片浸入到过量的 1.0M 硝酸中（试剂级，EM 科学公司，Gibbstown, NJ）1hr，然后在 80℃ 下用去离子水漂洗 1hr，再在去离子水中冷却的方法，从锂式膜片制备酸式膜片。

5 然后将薄膜浸入到去离子水中并加热到 80℃ 恒温 2hr，再在室温下冷却来处理此薄膜。用如上所述同样程序测量电导率，只是所有测量都在手套箱以外进行。

表 8

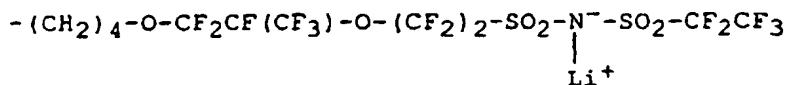
10 在室温下与液体去离子水平衡的呈 Li^+ 和 H^+ 形式的
乙烯和氟磷酸盐共聚物的离子电导率

试样	离子电导率 (S/cm)	
	H^+ 形式	Li^+ 形式
S8	$< 3.0 \times 10^{-7}$	0.000435
S9	0.0336	0.00531
S2	0.00064	7.06×10^{-5}
S4	0.0401	0.00746
S13	0.0227	0.00490
S10	0.0560	0.0112
S15	0.0361	0.01002
S16	0.01455	0.00164
S11	0.0420	0.00859
S14	0.0348	0.00651
S24	0.0297	0.00757
S23	0.0648	0.0116

实施例 174

按照 Desmarreau 在《氟化学杂志》 (J. Fluorine Chem.) 52, pp7ff (1991) 中报道的方法（此文献在此引作参考），将如在上面公开所合成的聚合物 IX 与 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NNaSi}(\text{CH}_3)_3$ 反应。在室温下将如此合成的聚合物用过量的 30% 的硫酸处理 6hr，形成质子形式 (H^+) 的聚合物。然后在室温下，在大量过量的 0.1M 的 LiOH 水/甲醇溶液中

很容易地对如此形成的质子形式聚合物进行离子交换 5hr, 其中水/甲醇为 50/50. 得到的聚合物是含有基本上未被取代的骨架和 3.9mol%侧基的聚合物, 侧基的通式是:



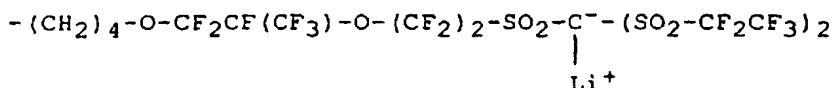
5

Li 酰亚胺离聚物可通过核磁共振和元素分析进行确认。

实施例 175

按照 Seppelt 在《无机化学》 (Inorg. Chem.) 27, pp. 2135ff (1988) 中公开的方法, 从 $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 和 CH_3MgBr 合成 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}(\text{BrMg})_2$. 在如上所公开方法合成的聚合物 IX 在 THF 的溶液中, 在 0°C 和搅拌下加入 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}(\text{BrMg})_2$. 在添加完毕以后, 反应混合物在室温下搅拌过夜. 然后用泵抽出 THF, 加入 3M 的盐酸, 将溶液搅拌几小时并过滤. 用水洗涤固体除去无机盐, 然后在室温下用 0.1M 的 LiCl 水/甲醇的溶液处理过夜, 其中水/甲醇为 50/50. 得到 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{C}(\text{Li})(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

得到的离聚物是具有基本上未被取代的骨架和 3.9mol%侧基聚合物, 侧基的通式是:



20

Li 甲基化合物离聚物可通过核磁共振和元素分析进行确认。

实施例 176

将干燥的 0.5g 实施例 23 的水解聚合物试样放在装有 12g 四氢呋喃的密封烧瓶中, 在 400rpm 和 65°C 下搅拌 4hr. 加入烘制过的二氧化硅 (0.125g 的 TS530, Cabot 公司, Boston, MA), 继续搅拌几分钟使二氧化硅分散. 通过玻璃棉垫过滤悬浮液, 以除去任何凝胶的颗粒, 用切口高度为 0.050" 的医用刮板将滤液浇到购自 Du Pont 的

Mylar®聚酯薄膜上。在环境温度下让 THF 蒸发，得到厚度 $32\sim40\mu\text{m}$ 的薄膜。在下面叙述的电池结构中，如此得到的薄膜用作隔离薄膜。

制造在下面叙述的电池中使用的正电极时应用实施例 23 中水解聚合物的第二种试样：将 0.2g 干燥的离聚物放在装有 7g 四氢呋喃的密封烧瓶中，在 400rpm 和 70°C 的温度下搅拌 2hr. 加入碳黑 (0.05g, SP 黑, MMM S. A. 碳公司, 布鲁塞尔, 比利时) 和石墨 (0.75g 中间相碳 (mesophase carbon) 微珠 MCMB 25-28, 大阪气体, 日本)，再搅拌混合物 15min. 将浆液倒在购自 Du Pont 的硅烷化 Mylar® 上，在环境温度下让 THF 蒸发。

从石墨薄膜上冲下一块直径 12mm 的圆形正电极，在 100°C 的真空中干燥，得到质量 11.6mg (8.7mg 石墨) 和厚度 $160\mu\text{m}$ 的一块石墨薄膜。从上面的隔离膜上冲下一块隔离件 (质量 11.5mg, 厚 $43\mu\text{m}$, 直径 19mm 的圆片)。将其浸入过量的无水 EC/DMC 中 10min, 吸收液体 21.8mg. 将其与锂箔负电极组装成型号 2325 的纽扣电池。将此电池以 0.5mA 的恒定电流放电至 0.01V 的电压，至此点上直至电流跌至 0.05mA 前，电压一直保持恒定。第一次放电容量为 2.42mAh，相应的是每克石墨正电极材料放电容量为 280mAh. 电池以 0.5mA 速率充电至 1.2V，然后电压恒定在 1.2V，直到充电电流降至 0.05mA 以下为止。充电容量为 1.97mAh，这表明在第一次放电/充电循环中电化学效率是 81%。以和上面相类似的方式将此电池反复放电和充电，第 14 次放电容量为 1.85mAh.